

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



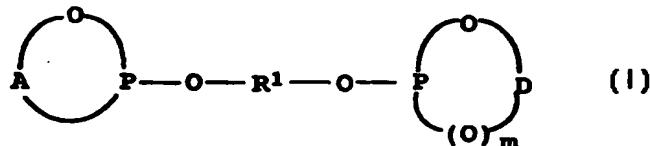
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 31/18, C07C 45/50, C07F 9/6571		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46044 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01597		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. März 1999 (11.03.99)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 198 10 794.3 12. März 1998 (12.03.98) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MAAS, Heiko [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). PACIELLO, Rocco [US/DE]; Robert-Stolz-Strasse 8, D-67098 Bad Dürkheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). FISCHER, Jakob [DE/DE]; Blumenstrasse 19, D-85414 Kirchdorf (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 34b, D-67117 Limburgerhof (DE).			
(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).			

(54) Title: **CATALYST COMPRISING A COMPLEX OF A METAL OF SUBGROUP VIII, ON THE BASIS OF A PHOSPHONITE LIGAND AND METHOD FOR HYDROFORMYLATION**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATOR, UMFASSEND EINEN KOMPLEX EINES METALLS DER VIII. NEBENGRUPPE AUF BASIS EINES PHOSPHONITLIGANDEN UND VERFAHREN ZUR HYDROFORMYLIERUNG**

(57) Abstract

The invention relates to a catalyst, comprising at least one complex of a metal of subgroup VIII and containing at least one bidentate or multidentate phosphonite ligand of the general formula (I) or salts and mixtures thereof. The invention also relates to a method for the hydroformylation of compounds containing at least one ethylenically unsaturated double bond by reacting same with carbon monoxide and hydrogen in the presence of such a catalyst.



(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, welcher mindestens einen zwei- oder mehrzähnigen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel (I), oder Salze und Mischungen davon, umfasst und ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines solchen Katalysators.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Katalysator, umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe auf Basis eines Phosphonitliganden und Verfahren zur Hydroformylierung

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, der einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, ausgenommen Nickel, 10 umfasst, welcher mindestens einen zwei- oder mehrzähnigen Phosphonitliganden umfasst, worin der Phosphor und eines der Sauerstoffatome der Phosphonitgruppe Teil eines 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus sind, sowie ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, in Gegenwart eines solchen Katalysators.

Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können 20 gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh- oder Ru-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit amin- oder phosphinhaltigen Liganden modifiziert sein können. Zusätzliche Promotoren haben in der Praxis bisher keine Bedeutung erlangt. Bei der Hydroformylierungsreaktion kommt es aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der 30 beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von isomeren Aldehygemischen. Zusätzlich kann es beim Einsatz von internen Olefinen zu einer Doppelbindungsomerisierung aus einer internen, in Richtung auf eine terminale Position kommen. In diesen isomeren Gemischen ist der n-Aldehyd im Allgemeinen vor dem iso-Aldehyd 35 begünstigt, wobei jedoch aufgrund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der n-Aldehyde eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer größeren n-Selektivität angestrebt wird.

40 In Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), Seiten 17-85, werden rhodiumhaltige, phosphinmodifizierte Katalysatoren zur Hydroformylierung von niedrig siedenden Olefinen beschrieben. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist, dass sie nur unter Einsatz metallorganischer Reagenzien hergestellt werden 45 können und die eingesetzten Liganden nur aufwendig und kostspielig hergestellt werden können. Zudem lassen sich mit diesen phosphinmodifizierten Katalysatoren interne, geradkettige und

verzweigte Olefine sowie Olefine mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen nur sehr langsam hydroformylieren.

Die WO 95/30680 beschreibt zweizähnige Phosphinliganden, bei denen die beiden Phosphingruppen an je einen Arylrest gebunden sind und diese beiden Arylreste ein zweifach verbrücktes, ortho-anneliertes Ringsystem bilden, wobei eine der beiden Brücken aus einem Sauerstoff- oder einem Schwefelatom besteht. Rhodiumkomplexe auf Basis dieser Liganden eignen sich als Hydroformylierungskatalysatoren, wobei bei der Hydroformylierung endständiger Olefine ein gutes n/iso-Verhältnis erzielt wird. Nachteilig an diesen Chelatphosphinen ist der hohe synthetische Aufwand zu ihrer Herstellung, so dass technische Verfahren, die auf solchen Chelatphosphinkatalysatoren beruhen, wirtschaftlich benachteiligt sind.

15

Die US-A-4,169,861 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung endständiger Aldehyde durch Hydroformylierung von α -Olefinen in Gegenwart eines Rhodium-Hydroformylierungskatalysators auf Basis eines zweizähnigen und eines einzähnigen Liganden. Als zweizähniger Ligand wird dabei vorzugsweise 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen eingesetzt. Bei dem einzähnigen Liganden handelt es sich vorzugsweise um Phosphine, wie Diphenylethylphosphin. Die US-A-4,201,714 und US-A-4,193,943 weisen einen vergleichbaren Offenbarungsgehalt auf. Die Herstellung der zweizähnigen Phosphino-ferrocenliganden erfordert den Einsatz metallorganischer Reagenzien, die aufwendig in ihrer Herstellung sind, wodurch Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz dieser Katalysatoren wirtschaftlich benachteiligt sind.

30 Die US-A-5,312,996 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandial durch Hydroformylierung von Butadien in Gegenwart von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Als Hydroformylierungskatalysatoren werden Rhodiumkomplexe mit Polyphosphitliganden eingesetzt, worin der Phosphor und zwei der Sauerstoffatome der Phosphitgruppe Teil eines 7-gliedrigen Heterocyclus sind.

35 Die JP-A 97/255 610 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung in Gegenwart von Rhodiumkatalysatoren, die einen einzähnigen Phosphonitliganden aufweisen.

40

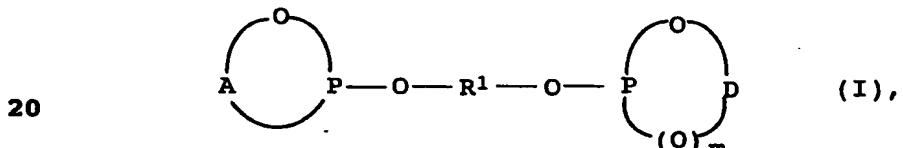
Keine der zuvor genannten Literaturstellen beschreibt Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von zwei- oder mehrzähnigen Phosphonitliganden, wobei die Phosphonitgruppe Teil eines 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus ist.

45

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Katalysatoren auf Basis von Komplexen eines Metalls der VIII. Nebengruppe zur Verfügung zu stellen. Diese sollen sich vorzugsweise zur Hydroformylierung eignen und eine gute katalytische Aktivität aufweisen.

Überraschenderweise wurden nun Katalysatoren auf Basis von Komplexen eines Metalls der VIII. Nebengruppe gefunden, welche mindestens einen zwei- oder mehrzähnigen Phosphonitliganden umfassen, wobei die Phosphonitgruppe Teil eines 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Katalysator, umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, ausgenommen Nickel, mit einem zwei- oder mehrzähnigen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I



worin

- m für 0 oder 1 steht,
- 25 A zusammen mit dem Teil der Phosphonitgruppe, an den es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Gruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können,
- 30 R¹ für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke steht, welche eine, zwei oder drei Doppelbindungen aufweisen und/oder ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die Aryl- oder Hetarylgruppen einen, zwei oder drei der folgenden Substituenten: Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NE¹E² tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,
- 40 D die zuvor für A angegebenen Bedeutungen besitzen kann, oder Salze und Mischungen davon.
- 45 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₈-Alkyl-, bevorzug-

ter C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl,

5 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,

10 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclo-

15 heptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

20 Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Tollyl, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

25 Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

30 Hetaryl steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

35 Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkyloxy- und Aryloxyreste.

Die Reste NE¹E² stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t.-butyl,

40 N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

45 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Katalysatoren, die mindestens einen Phosphonitliganden der Formel I umfassen, wobei A zusammen mit dem Teil der Phosphonitgruppe, an den es ge-

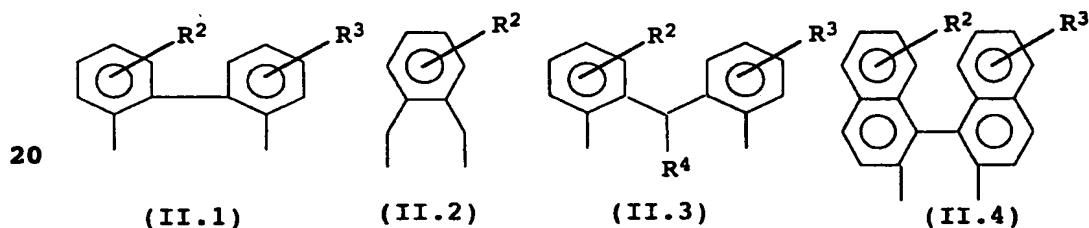
5

bunden ist, für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls ein- oder zweifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Gruppen einen, zwei oder drei der zuvor angegebenen Substituenten tragen können.

5

Der Rest A steht dann z. B. für einen 2,2'-Biphenylen-, 2,2'-Binaphthylen- oder 2,3-Xylylen-Rest, der 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen, tragen kann. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl und insbesondere für t.-

Bevorzugt steht R^1 für einen Rest der Formeln II.1, II.2, II.3
15 oder II.4:



workin

25 R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano stehen, und R^4 für Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Aryl, vorzugsweise Phenyl, steht, welches gegebenenfalls mit Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano substituiert sein kann.

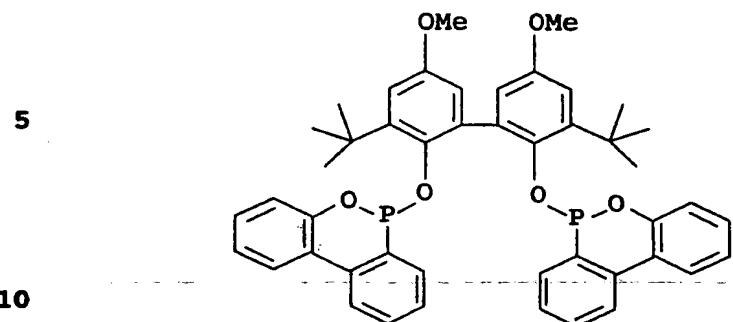
Die obigen Ausführungen zu bevorzugten Resten A gelten entsprechend für Reste D.

35 Nach einer geeigneten Ausführungsform sind die Phosphonitliganden der Formel I ausgewählt unter Liganden der Formel Ia bis Ig

40

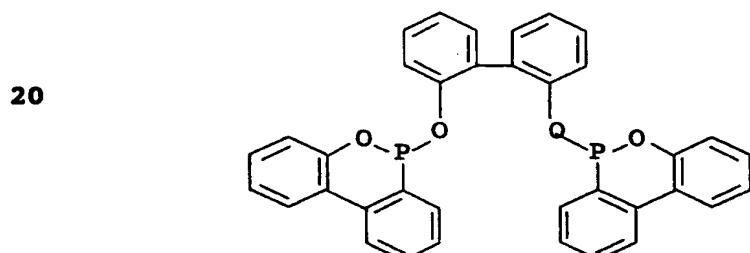
45

6



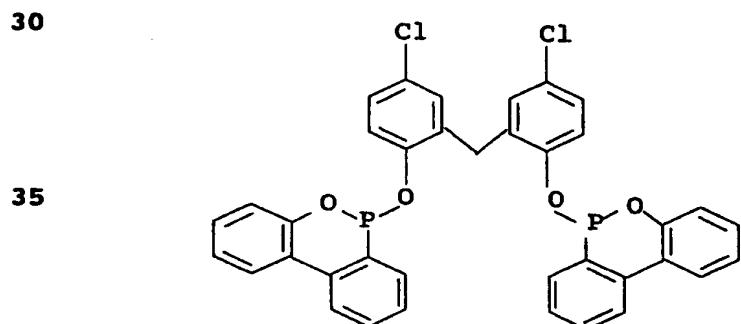
(Ia)

15



(Ib)

30

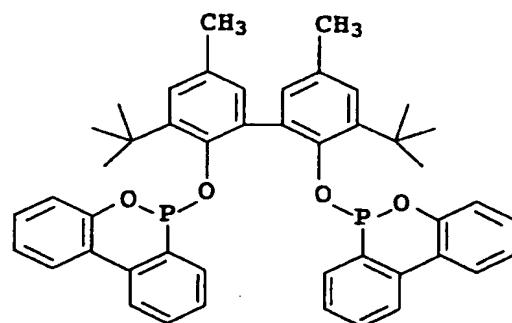


(Ic)

45

5

10

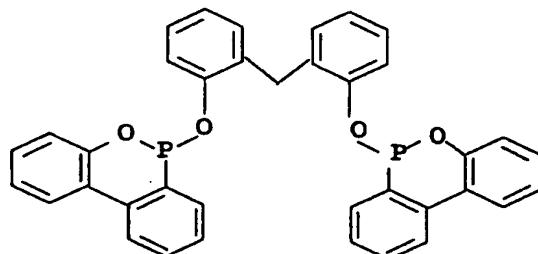


(Id)

15

20

25

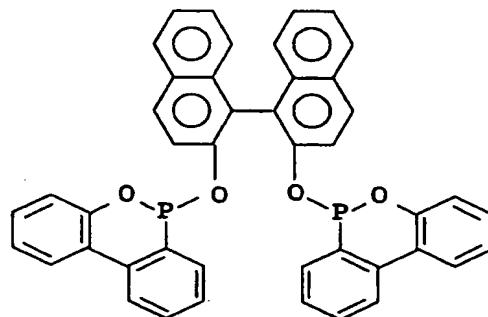


(Ie)

30

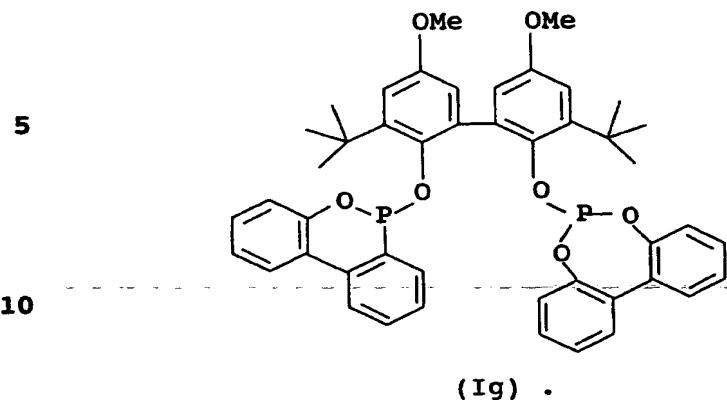
35

40



(If)

45

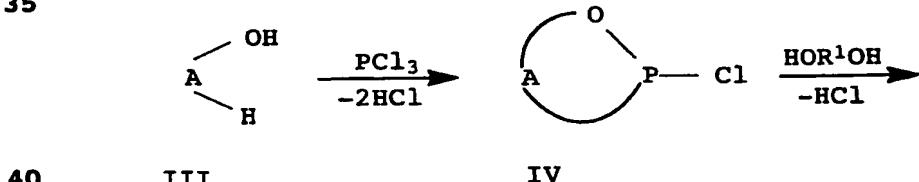


15 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere der Phosphonitliganden der Formel I aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitren, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 sowie ein-, zwei- und mehrzähnigen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden aufweisen. Diese weiteren Liganden können ebenfalls ein-, zwei- oder mehrzähnig sein und am 20 Metallatom des Katalysatorkomplexes koordinieren. Geeignete weitere phosphorhaltige Liganden sind z. B. übliche Phosphin-, Phosphinit-, und Phosphitliganden.

25

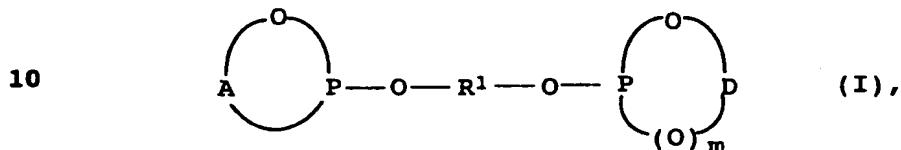
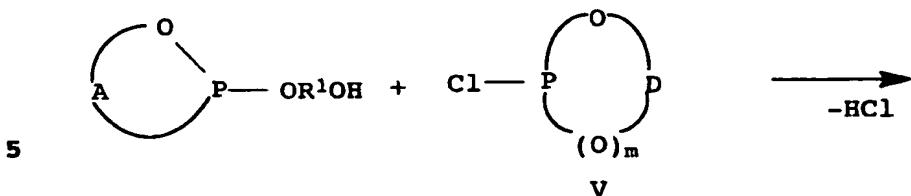
Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonitliganden der Formel I kann man z. B. eine Hydroxylgruppen-haltige Verbindung der Formel III mit einem Phosphortrihalogenid, bevorzugt PCl_3 , zu einer Verbindung der Formel IV und diese dann mit einer Hydroxylgruppen-haltigen Verbindung der Formel HOR^1OH und einer Verbindung der Formel V gemäß folgendem Schema

35



45

9

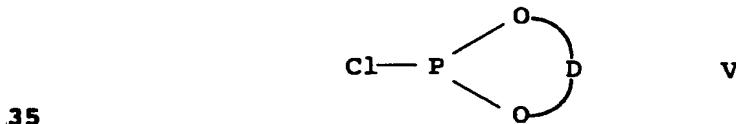


umsetzen,

15

wobei m, A, D und R¹ die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen. Gewünschtenfalls können auch 2 Mol einer Verbindung der Formel IV mit einem Mol einer Verbindung HOR¹OH zu einem zweizähnigen Phosphonitliganden mit zwei gleichen Phosphonitresten umgesetzt werden. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Liganden wird in Phosphorus and Sulfur, 1987, Bd. 31, S. 71 ff. für den Aufbau von 6H-Dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-Ringsystemen beschrieben.

Geeignete Alkohole der Formel HOR¹OH sind z. B. Biphenyl-2,2'-diol 25 und Binaphthyl-2,2'-diol. Weitere geeignete Diole werden in der US-A-5,312,996, Sp. 19 genannt, auf die hier Bezug genommen wird. Zur Herstellung von zweizähnigen Liganden der Formel I, welche eine Phosphonit- und eine Phosphitgruppe tragen, kann man eine Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel HOR¹OH zu 30 einem Monokondensationsprodukt umsetzen und dieses dann mit einer Verbindung der Formel V



worin D die zuvor für A angegebenen Bedeutungen besitzen kann, zu einem gemischten Liganden der Formel I umsetzen.

40

Die Verbindungen der Formel IV können gewünschtenfalls isoliert und einer Reinigung, z. B. durch Destillation, unterworfen werden. Die Umsetzung der Verbindung der Formel III zu einer Verbindung der Formel IV verläuft im Allgemeinen bei einer erhöhten 45 Temperatur in einem Bereich von etwa 40 bis etwa 200 °C, wobei die Umsetzung auch unter sukzessiver Temperaturerhöhung geführt werden kann. Zusätzlich kann zu Beginn der Reaktion oder nach einer

10

gewissen Reaktionsdauer eine Lewis-Säure, wie z. B. Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid, als Katalysator zugesetzt werden. Die weitere Umsetzung der Verbindungen der Formel IV zu den erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonitliganden der Formel I erfolgt im 5 Allgemeinen in Gegenwart einer Base, z. B. einem aliphatischen Amin, wie Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Trimethylamin, Tripropylamin und vorzugsweise Triethylamin oder Pyridin.

Vorteilhafterweise gelingt die Herstellung der erfindungsgemäß 10 eingesetzten Phosphonitliganden der Formel I ohne Verwendung von Magnesium- oder Lithium-organischen Verbindungen. Die einfache Reaktionssequenz erlaubt eine breite Variationsmöglichkeit der Liganden. Die Darstellung gelingt somit effizient und ökonomisch aus leicht zugängigen Edukten.

15

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xMy(CO)_zL^q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen 20 erfindungsgemäßen Phosphonitliganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert 25 von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

Bei dem Metall M handelt es sich vorzugsweise um Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Cobalt, Rhodium und Ruthenium.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren *in situ*, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur *in situ*-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren setzt man wenigstens einen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I, eine 40 Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen um.

45 Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rho-

dium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetona, Acetylacetonaobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetona oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Geeignet sind ebenfalls Rutheniumsalze oder Verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen der allgemeinen Formel $RuX^1X^2L^1L^2(L^3)_n$, worin L^1 , L^2 , L^3 und n die oben angegebenen Bedeutungen und X^1 , X^2 die für X (siehe oben) angegebenen Bedeutungen besitzen, z.B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalhexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten Verbindungen des Cobalts, Rhodiums und Rutheniums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$ und Lewis-Basen.

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Wasser, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethyleketon etc. eingesetzt werden.

Das Molmengenverhältnis von Phosphonitligand der allgemeinen Formel I zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1 000:1.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart wenigstens eines der erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren.

10 Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige 15 und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

Geeignete geradkettige interne Olefine sind vorzugsweise C₄- bis 20 C₂₀-Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc.

Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C₄- bis 25 C₂₀-Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

30 Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C₅- bis C₈-Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C₁- bis C₂₀-Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 35 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, 40 Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylmethylether, Vinylpropylether etc., C₁- bis C₂₀-Alkenole, -Alkendiole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin 45 Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien,

1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadien homo- und -copolymere.

Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

10

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, bevorzugt etwa 50 bis 150 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphonitliganden eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

40 Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

45 Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine hohe Aktivität, so dass in der Regel die entsprechenden Aldehyde in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Hydroformylie-

14

rung von α -Olefinen sowie von innenständigen, linearen Olefinen zeigen sie zudem eine sehr geringe Selektivität zum Hydrierprodukt des eingesetzten Olefins.

5 Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Phosphonitliganden der Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden 10 Beispiele näher erläutert.

Beispiele

A) Herstellung der Liganden Ia bis Ig

15

Beispiel 1:

Herstellung von Ligand Ia

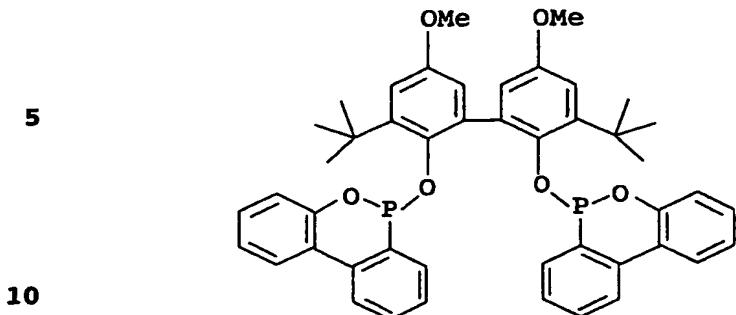
20 206 g (1,5 mol) Phosphortrichlorid und 204 g (1,2 mol) Biphenyl-2-ol werden unter Rühren in einer Argonatmosphäre langsam auf 50 °C und innerhalb von 8 Stunden weiter auf 140 °C erhitzt. Bei starker Chlorwasserstoffentwicklung färbt sich die Lösung gelb. Nach Abkühlen auf 120 °C fügt man eine katalytische Menge an Zinkchlorid (1,2 g; 17 mmol) zu und erhitzt 25 24 Stunden bei 140 °C. Bei anschließender Destillation geht das Reaktionsprodukt 6-Chlor-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin bei einem Siedepunkt von 132 °C (0,2 mbar) über. Ausbeute: 194,8 g (69 %) weiße Kristalle; ^{31}P -NMR-Spektrum: δ (ppm) 134,5.

30

30 40 g (0,177 mol) 6-Chlor-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin werden unter Argon zusammen mit 31,7 g (0,088 mol) 4,4'-Methoxy-6,6'-t.-butyl-2,2'-biphenol in 400 ml Toluol vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 20,24 g (0,2 mol) Triethylamin 35 (über KOH getrocknet) zugetropft. Anschließend röhrt man 120 Minuten bei 90 °C nach. Das entstandene Triethylammoniumhydrochlorid wird abfiltriert und der Filterrückstand zur Vervollständigung der Ausbeute mit Tetrahydrofuran nachgewaschen. Von den vereinigten organischen Phasen werden die flüchtigen Bestandteile in Hochvakuum entfernt. Als Produkt erhält man den Liganden Ia in 100 % Rohausbeute. Der weiß-gelbe Feststoff wird zunächst mit n-Hexan und dann mit Diethylether gewaschen.

40

45



(Ia)

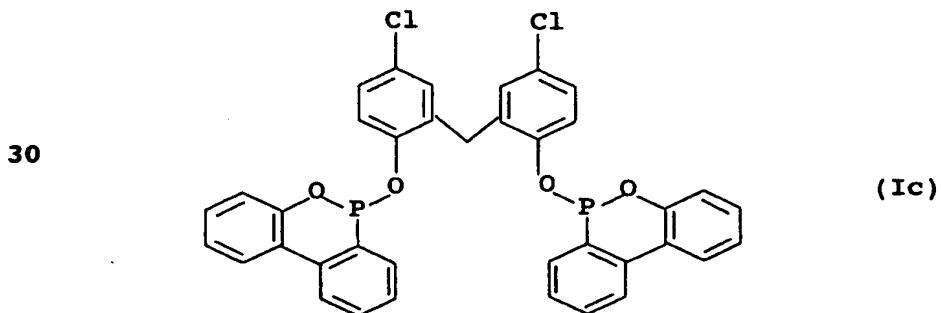
15 ^{31}P -NMR-Spektrum: δ (ppm) 128,14

Beispiel 2:

Herstellung von Ligand Ic

20 Analog der in Beispiel 1 angegebenen Synthesevorschrift erfolgt die Herstellung des Liganden Ic. Das erhaltene Rohprodukt weist eine braune Farbe auf und ist leicht klebrig. Es wird zur Reinigung 12 Stunden in n-Hexan kräftig gerührt. Nach Abtrennen der überstehenden Hexanlösung erhält man den

25 Liganden Ic als weißes Pulver.



35 ^{31}P -NMR-Spektrum: δ (ppm) 128,41

^1H -NMR-Spektrum: entspricht dem Strukturvorschlag
Reinheit Rohprodukt: > 89 %

40 Beispiel 3:
Herstellung von Ligand If

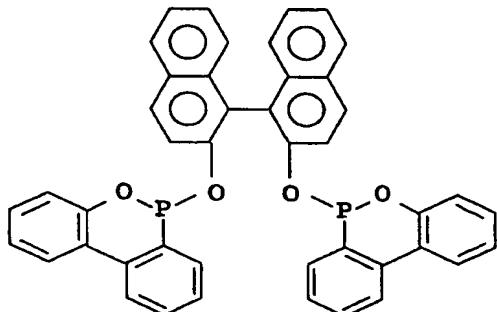
In 200 ml Toluol werden bei Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre 7,95 g (33,8 mmol) 6-Chlor-(6H)-di-
45 benz[c,e][1,2]-oxaphosphorin und 4,84 g (16,9 mmol) 2,2'-Di-
hydroxy-1,1'-dinaphthyl vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 10 Minuten 4,28 g (42,2 mmol) Triethylamin zu-

16

5 getropft. Anschließend röhrt man eine Stunde bei 90 °C nach. Das entstandene Triethylammoniumhydrochlorid wird abfiltriert, die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Zurück bleiben 11,5 g eines schwach gelblich gefärbten Feststoffes (99,6 % Rohausbeute).

10 Um Spuren von Verunreinigungen zu entfernen, wird der Feststoff mehrfach mit geringen Mengen an kaltem Methyl-tert.-butylether gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wird in entgastem Methylenchlorid aufgenommen. Die organische Lösung wird mehrfach mit entgastem Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Es verbleibt ein weißer Feststoff.

15



20

25 (If)

30 ^{31}P -NMR-Spektrum: δ (ppm) 131,20; 130,01; 128,75; 127,15 im Verhältnis 1:1:1:1 (Stereoisomere)

35 Reinheit Rohprodukt: 97,6 %

^1H -NMR: entspricht dem Strukturvorschlag

Beispiel 4:

35 Herstellung von Ligand Ib

40 Analog der in Beispiel 3 angegebenen Vorschrift wurde Ligand Ib hergestellt und als weißer Feststoff erhalten.

45 ^{31}P -NMR-Spektrum: δ (ppm) 128,20

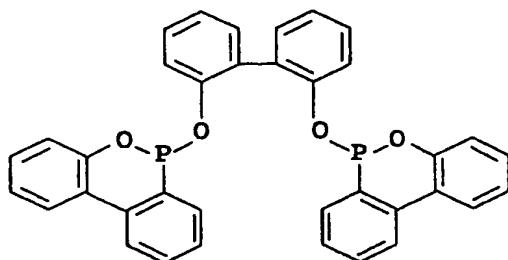
^1H -NMR: entspricht dem Strukturvorschlag

Reinheit Rohprodukt: > 99 %

45

5

10



(Ib)

15

Beispiel 5:**Herstellung von Ligand Ie**

20 Analog der in Beispiel 3 angegebenen Vorschrift wurde Ligand Ie hergestellt und als weißer Feststoff erhalten.

^{31}P -NMR-Spektrum: δ (ppm) 127,2

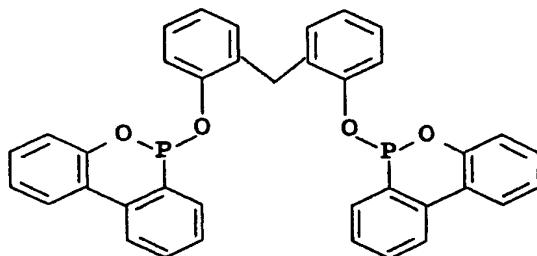
^1H -NMR: entspricht dem Strukturvorschlag

Reinheit Rohprodukt: > 97 %

25

30

35



(Ie)

40 B) **Hydroformylierungen**

Beispiel 6:**Hydroformylierung von 3-Pentennitril**

45 In einem 10 ml-Stahlautoklaven wurden unter Argonschutzgas 0,75 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 12,3 mg Ligand If, 1,5 g 3-Pentennitril und 1,5 g Xylool bei 100 °C mit einem

18

Synthesegasgemisch CO/H₂ (1:1) bei 80 bar umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wurde der Autoklav entspannt und entleert. Das Gemisch wurde mittels GC mit internem Standard analysiert. Der Umsatz betrug 58 %. Die Ausbeuten betragen 57 % Formylvaleronitril-Isomere (12 % n-Anteil), 1,2 % Pentannitril.

10

15

20

25

30

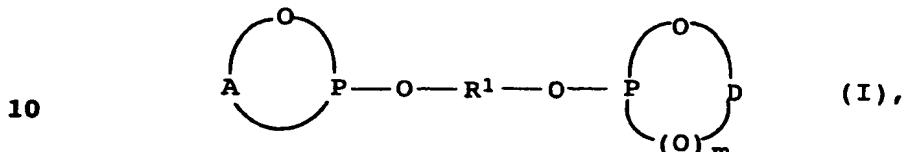
35

40

45

Patentansprüche

5 1. Katalysator, umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, ausgenommen Nickel, mit einem zwei- oder mehrzähnigen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I



workin

15 m für 0 oder 1 steht,

15 A zusammen mit dem Teil der Phosphonitgruppe, an den es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Gruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können,

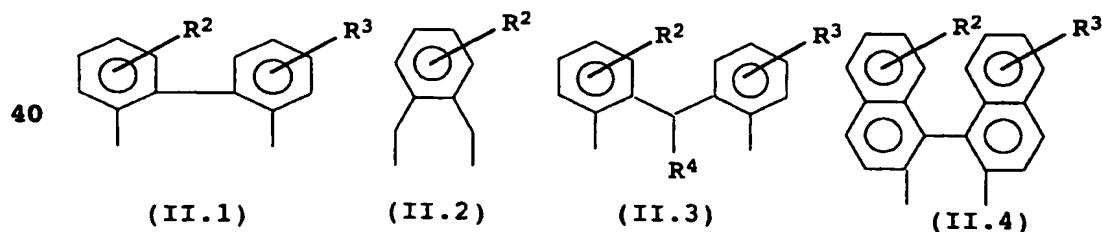
20 R¹ für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke steht, welche eine, zwei oder drei Doppelbindungen aufweisen und/oder ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die Aryl- oder Hetarylgruppen einen, zwei oder drei der folgenden Substituenten: Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder NE¹E² tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

25 D die zuvor für A angegebenen Bedeutungen besitzen kann,

30 oder Salze und Mischungen davon.

oder Salze und Mischungen davon.

35 2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei R¹ für einen Rest der Formel III.1, III.2, III.3 oder III.4



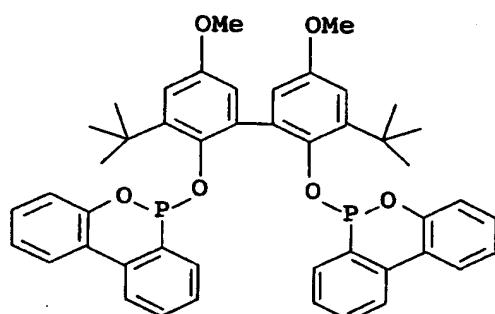
45 steht, worin

20

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano stehen,
 R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Aryl,
 5 vorzugsweise Phenyl, steht, welches gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano substituiert sein kann.

3. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
 10 der Phosphonitligand der Formel I ausgewählt ist unter Liganden der Formeln Ia bis Ig

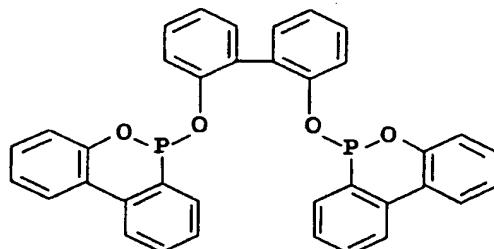
15



(Ia)

25

30

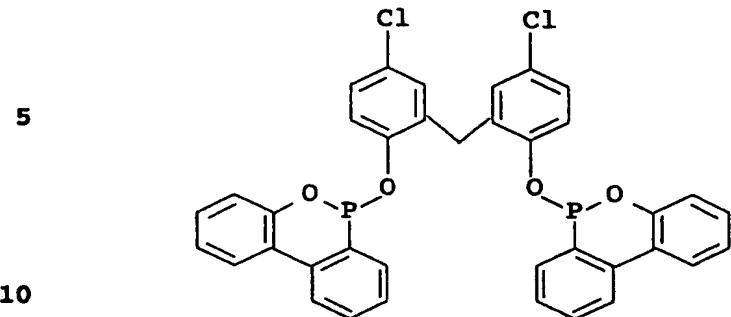


(Ib)

40

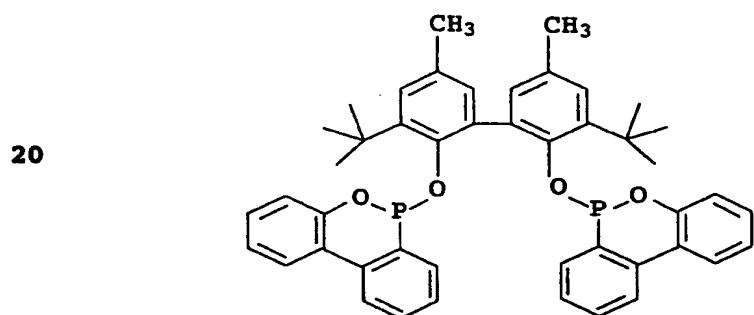
45

21



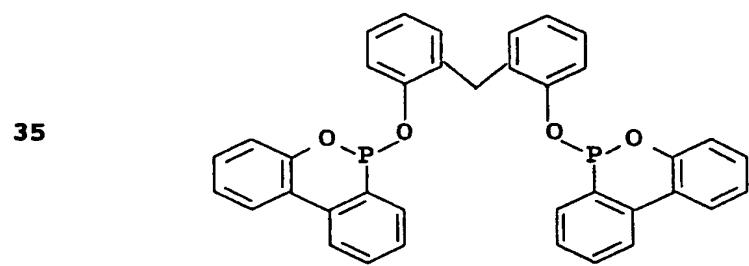
(Ic)

15



(Id)

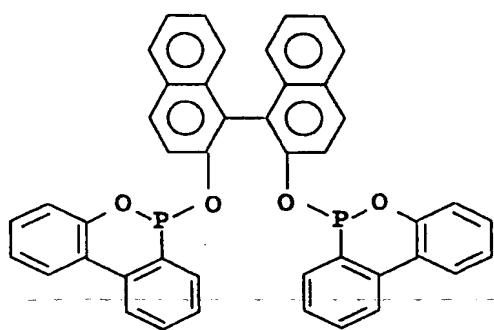
30



(Ie)

45

5

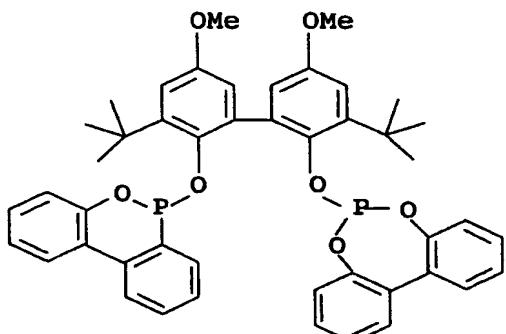


(If)

15

20

25



(Ig) .

30 4. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Cobalt, Ruthenium oder Rhodium handelt.

5. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromatien, Ethern, PF_3 sowie ein-, zwei- und mehrzähnigen Phosphin-, Phosphinit- und Phosphitliganden aufweist.

6. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, dadurch gekenn-

23

zeichnet, dass man als Hydroformylierungskatalysator einen Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5 einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der 5 Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens einen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I, wie in den Ansprüchen 1 bis 4 definiert, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe 10 und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

8. Verwendung von Katalysatoren, umfassend einen Phosphonitliganden der Formel I, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur 15 Hydroformylierung.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 99/01597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B01J31/18 C07C45/50 C07F9/6571

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 B01J C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 360 938 A (BABIN JAMES E ET AL) 1 November 1994 see column 16, line 43 - column 16, line 52 see column 11, line 31 - column 11, line 34; claims 1,8,12 ---	1-8
X	US 5 600 032 A (SATO KEIICHI ET AL) 4 February 1997 see column 4, line 29 - column 4, line 31; examples ---	1-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 098, no. 001, 30 January 1998 & JP 09 255610 A (MITSUBISHI CHEM CORP). 30 September 1997 see abstract ---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 1999

Date of mailing of the International search report

29/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 99/01597

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 312 996 A (PACKETT DIANE L) 17 May 1994 cited in the application -----	
T	WO 99 13983 A (BASF AG ;FISCHER JAKOB (DE); SIEGEL WOLFGANG (DE)) 25 March 1999 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01597

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5360938	A 01-11-1994	AT 133584	T	15-02-1996
		AU 2507792	A	16-03-1993
		BG 98488	A	28-02-1995
		BR 9206391	A	01-03-1995
		CA 2116098	A, C	04-03-1993
		CN 1071431	A, B	28-04-1993
		DE 69208093	D	14-03-1996
		DE 69208093	T	13-06-1996
		DK 600020	T	09-04-1996
		EP 0600020	A	08-06-1994
		ES 2085644	T	01-06-1996
		JP 7502488	T	16-03-1995
		KR 136357	B	25-04-1998
		MX 9300660	A	31-01-1994
		OA 9887	A	15-09-1994
		PT 100797	A	29-10-1993
		WO 9303839	A	04-03-1993
		US 5491266	A	13-02-1996
		MX 9204825	A	01-02-1993
		ZA 9206289	A	03-03-1993
US 5600032	A 04-02-1997	DE 19523335	A	04-01-1996
		JP 8073389	A	19-03-1996
		SG 32381	A	13-08-1996
		US 5712403	A	27-01-1998
US 5312996	A 17-05-1994	AU 4153193	A	06-01-1994
		BR 9302680	A	08-02-1994
		CA 2099339	A	30-12-1993
		CN 1087078	A	25-05-1994
		EP 0577042	A	05-01-1994
		JP 2599683	B	09-04-1997
		JP 6184036	A	05-07-1994
WO 9913983	A 25-03-1999	DE 19740180	A	18-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01597

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J31/18 C07C45/50 C07F9/6571

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J C07C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 360 938 A (BABIN JAMES E ET AL) 1. November 1994 siehe Spalte 16, Zeile 43 - Spalte 16, Zeile 52 siehe Spalte 11, Zeile 31 - Spalte 11, Zeile 34; Ansprüche 1,8,12 ---	1-8
X	US 5 600 032 A (SATO KEIICHI ET AL) 4. Februar 1997 siehe Spalte 4, Zeile 29 - Spalte 4, Zeile 31; Beispiele ---	1-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 001, 30. Januar 1998 & JP 09 255610 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 30. September 1997 siehe Zusammenfassung ---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

² Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. Juni 1999

29/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01597

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 312 996 A (PACKETT DIANE L) 17. Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt ----	
T	WO 99 13983 A (BASF AG ;FISCHER JAKOB (DE); SIEGEL WOLFGANG (DE)) 25. März 1999 ----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01597

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5360938	A 01-11-1994	AT 133584	T	15-02-1996
		AU 2507792	A	16-03-1993
		BG 98488	A	28-02-1995
		BR 9206391	A	01-03-1995
		CA 2116098	A,C	04-03-1993
		CN 1071431	A,B	28-04-1993
		DE 69208093	D	14-03-1996
		DE 69208093	T	13-06-1996
		DK 600020	T	09-04-1996
		EP 0600020	A	08-06-1994
		ES 2085644	T	01-06-1996
		JP 7502488	T	16-03-1995
		KR 136357	B	25-04-1998
		MX 9300660	A	31-01-1994
		OA 9887	A	15-09-1994
		PT 100797	A	29-10-1993
		WO 9303839	A	04-03-1993
		US 5491266	A	13-02-1996
		MX 9204825	A	01-02-1993
		ZA 9206289	A	03-03-1993
US 5600032	A 04-02-1997	DE 19523335	A	04-01-1996
		JP 8073389	A	19-03-1996
		SG 32381	A	13-08-1996
		US 5712403	A	27-01-1998
US 5312996	A 17-05-1994	AU 4153193	A	06-01-1994
		BR 9302680	A	08-02-1994
		CA 2099339	A	30-12-1993
		CN 1087078	A	25-05-1994
		EP 0577042	A	05-01-1994
		JP 2599683	B	09-04-1997
		JP 6184036	A	05-07-1994
WO 9913983	A 25-03-1999	DE 19740180	A	18-03-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)